



1c978 U.S. PRO
10/091640
03/06/02

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 101 11 791.4

Anmeldetag: 12. März 2001

Anmelder/Inhaber: Borchers GmbH, Monheim/DE

Bezeichnung: Pulverförmige Verdickungsmittel-Zubereitungen
auf Polyurethanbasis und ihre Verwendung zur
Verdickung wässriger Systeme

IPC: C 09 D, C 08 K, C 08 G

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 20. Dezember 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Ebert

Pulverförmige Verdickungsmittel-Zubereitungen auf Polyurethanbasis und ihre Verwendung zur Verdickung wässriger Systeme

- 5 Die Erfindung betrifft pulverförmige Verdickungsmittel-Zubereitungen auf Polyurethanbasis, die sich besonders gut in Farben und Lacken auf wässriger Basis und in andere wässrige Systeme einarbeiten lassen und ihre Verwendung als rheologische Additive zur Verdickung vorzugsweise wässriger Systeme.
- 10 Verdickungsmittel auf Polyurethanbasis für wässrige Systeme werden in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben (vgl. z. B. DE-A 1 444 243, DE-A 3 630 319, EP-A-0 031 777, EP-A-0 307 775, EP-A-0 495 373, US-A 4 079 028, US-A 4 155 892, US-A 4 499 233 oder US-A 5023 309).
- 15 Diesen Verdickungsmitteln des Standes der Technik gemeinsam ist das gleichzeitige Vorliegen von (i) hydrophilen Segmenten in einer Menge von mindestens 50 Gew.-%, (ii) hydrophoben Segmenten in einer Menge von maximal 10 Gew.-% und (iii) Urethangruppen. Unter "hydrophilen Segmenten" sind hierbei insbesondere Polyetherketten mit mindestens 5 Kettengliedern zu verstehen, deren Alkylenoxid-
- 20 Einheiten zumindest zu 60 Mol-% aus Ethylenoxideinheiten bestehen. Unter "hydrophoben Segmenten" sind hierbei insbesondere Kohlenwasserstoff-Segmente mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen zu verstehen.
- Diese Polyurethanverdicker eignen sich als Hilfsmittel für die Einstellung von rheologischen Eigenschaften von wässrigen Systemen wie Auto- und Industrielacken, Putz- und Anstrichfarben, Druck- und Textilfarben, Pigmentdruckpasten, pharmazeutischen, kosmetischen Zubereitungen, Pflanzenschutzformulierungen, Füllstoffdispersionen usw.
- 25
- 30 Obwohl die bekannten Polyurethanverdicker eine breite Anwendung finden, weisen sie wesentliche Nachteile auf. Die meisten angebotenen Produkte werden als flüssige

Zubereitungen angeboten, wodurch eine Verdünnung der Lacke und/oder Farben verursacht wird. Dies wirkt sich insbesondere bei Zudosierung der gegebenenfalls vorverdünnten Verdickungsmittel zu der bereits produzierten Farbe/dem Lack negativ auf deren Feststoffgehalt und andere Eigenschaften aus. Darüber hinaus ist die
5 genaue Dosierung von flüssigen, gegebenenfalls auf Konzentrationen < 20 % verdünnten Verdickerzubereitungen in vielen Produktionsanlagen nicht oder nur technisch aufwendig möglich.

Ein weiterer Nachteil z.B. der flüssigen ca. 50 %igen Verdickerformulierungen liegt
10 in einem hohen Platzbedarf nicht nur der Produkte in Lieferform, sondern insbesondere der (in der Regel 1:9) vorverdünnten Gemische. Hinzu kommt, dass die bekannten Polyurethanverdicker-Formulierungen in der Regel Lösemittel und/oder Emulgatoren enthalten, was für moderne, VOC-arme Beschichtungen nachteilig ist und außerdem bei deren Freisetzung Gefahren für die Umwelt verursachen kann.

15 Auch die bisher bekannten pulverförmigen, zu 100 % aus Verdicker bestehenden Produkte sind nicht optimal: sie lassen sich häufig nur schwer in Lacke bzw. Farben einarbeiten und führen so zur Klumpenbildung in den Lackmischungen. Darüber hinaus ist ihre Wirkung oft nicht ausreichend. Auch die Herstellung fester Verdickungsmittel kann schwierig sein, da deren Inhaltsstoffe (Wirkstoffe) meist bei
20 Raumtemperatur wachsartig sind, so dass sich keine riesel- und lagerfähigen Pulver herstellen lassen.

Diese Beispiele zeigen, dass ein Bedarf an neuen pulverförmigen Verdickungsmitteln
25 auf Polyurethanbasis besteht, die pulverförmig und riesel- und lagerfähig sind und sich leicht einarbeiten lassen und zu Lacken und/oder Farben mit guten rheologischen Eigenschaften führen.

Diese Aufgabe konnte nun dadurch gelöst werden, dass der Polyurethanverdicker mit
30 einem bei Raumtemperatur festen Träger so vermischt wird, dass ein rieselfähiges Pulver erhalten wird, das sich leicht in Farben und/oder Lacke und andere wässrige

Systeme einarbeiten lässt und diesen ein hervorragendes rheologisches Verhalten verleiht.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demzufolge eine pulverförmige Verdickungsmittel-Zubereitung, hergestellt durch Überführung von Gemischen bestehend aus

- a) mindestens einem Urethangruppen-aufweisenden, in Wasser löslichen oder dispergierbaren Verdickungsmittel,
- 10 b) mindestens einem bei Raumtemperatur festen Stoff,
- c) gegebenenfalls einem nichtionischen (gegebenenfalls) aromatischen oder aliphatischen Emulgator und gegebenenfalls
- d) weiteren Hilfsmitteln

15 in eine gelöste oder suspendierte oder geschmolzene Form, welche durch anschließende Trocknungsverfahren und gegebenenfalls durch Vermahlung der erhaltenen Feststoffe in Pulverform überführt werden.

20 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen pulverförmigen Verdickungsmittelzubereitungen, dadurch gekennzeichnet, dass Gemische bestehend aus

- a) mindestens einem Urethangruppen-aufweisenden, in Wasser löslichen oder dispergierbaren Verdickungsmittel,
- 25 b) mindestens einem bei Raumtemperatur festen Stoff,
- c) gegebenenfalls einem nichtionischen (gegebenenfalls) aromatischen oder aliphatischen Emulgator und gegebenenfalls
- d) weiteren Hilfsmitteln

in eine gelöste oder suspendierte oder geschmolzene Form überführt werden, welche durch anschließende Trocknungsverfahren und gegebenenfalls durch Vermahlung der erhaltenen Feststoffe in Pulverform überführt werden.

- 5 Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung dieser Verdickungsmittel-Zubereitungen zur Einstellung der rheologischen Eigenschaften wässriger Systeme, vorzugsweise wässriger Kraftfahrzeug- und Industrielacke, Putz- und Anstrichfarben, Druck- und Textilfarben, Pigmentdruckpasten, wässriger pharmazeutischer, kosmetischer Formulierungen, Pflanzenschutzformulierungen, Füllstoff- und Pigment-
- 10 dispersionen, Zubereitungen von Waschmitteln, Klebstoffen, Wachsen und Polituren sowie für die Erdölförderung.

- Die Komponente (a) der erfindungsgemäßen Zubereitungen besteht aus Polyurethanverdünnungsmitteln der an sich bekannten Art mit hydrophilen bzw. hydrophoben
- 15 Segmenten und Urethangruppen.

- Bei der Komponente (b) handelt es sich um bei Raumtemperatur feste, wasserlösliche oder wasserdispergierbare Stoffe, die inert gegenüber den zu verdickenden wässrigen Systemen sind. Bei den wasserdispergierbaren Stoffen handelt es sich
- 20 insbesondere um pulverförmige Stoffe mit mittlerer Partikelgröße $< 20 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt $< 10 \mu\text{m}$. Es können aber auch gröbere Materialien eingesetzt werden, die während der Herstellung der erfindungsgemäßen Verdickerformulierungen auf die geeignete Partikelgröße zerkleinert werden.

- 25 Als Beispiele für feste inerte Stoffe der Komponente b), die auch als Gemische eingesetzt werden können, seien aufgeführt: Füllstoffe wie Quarzmehl, Kreide, Talkum, Kaolin, Bentonit und andere Schichtsilikate; Pigmente wie Titandioxid, Eisenoxide, Sulfate wie Bariumsulfat, Carbonate wie Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, organische Pigmente, andere feinpulverige Stoffe wie pyrogene Kieselsäure usw. Die
- 30 genannten Komponenten können auch in Abmischung untereinander eingesetzt

werden. So können z.B. als Komponente b) Gemische aus Bariumsulfat, Titandioxid oder Talkum eingesetzt werden.

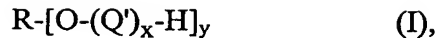
Bei der Komponente (b) handelt es sich beispielsweise auch um mindestens einen bei Raumtemperatur festen wasserlöslichen Stoff. Dabei kann es sich um wasserlösliche feste Stoffe handeln, die sich jedoch nicht negativ auf die Eigenschaften der wässrigen Systeme auswirken. Als wasserlösliche Stoffe werden solche Verbindungen bezeichnet, die bei Raumtemperatur eine Löslichkeit von mindestens 10 Gew.-% aufweisen. Besonders geeignet sind Stoffe, die eine Löslichkeit von 20 und mehr Gew.-% aufweisen. Als Beispiele seien genannt: anorganische Salze mit einwertigen Kationen wie Natriumchlorid, Natriumsulfat, Kaliumchlorid, Natriumphosphat, Natriumpolyphosphat, weiterhin Alkalisalze von organischen Säuren wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Polyasparaginsäure, Phosphorobutantricarbonsäure, wasserlösliche Alkydharze, Poly(meth)acrylsäure und Copolymere sowie andere Carboxyl-/Sulfonylgruppen enthaltende Polymere und deren Gemische mit anorganischen Salzen. Auch wasserlösliche neutrale organische Verbindungen sind geeignet z.B. Zucker wie Saccharose, Cellulose, Glucose, Fructose und andere Zuckerderivate, Harnstoff(-derivate), andere wasserlösliche Polymere wie Polyethylenoxid, Polyvinylpyrrolidon u.a. Selbstverständlich können auch Gemische dieser Stoffe sowie Gemische mit wasserunlöslichen Stoffe eingesetzt werden.

Bei der Auswahl der geeigneten Komponente (b) ist darauf zu achten, dass sie sich durch äußere Krafteinwirkung, z.B. Rührwerke, nicht verändert, sondern inert gegenüber den zu verdickenden wässrigen Systemen bleibt. Auch die Temperaturstabilität bei den üblicherweise verwendeten Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen muss gewährleistet sein.

Bei der Komponente (c) handelt es sich vorzugsweise um mindestens eine Verbindung der Formeln I), II) und III).

30

So können Verbindungen der Formel (I)



in welcher

5 R für einen gegebenenfalls Substituenten aufweisenden aromatischen und/oder alkaromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 50 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise für eine, gegebenenfalls mehrere aromatische Ringe umfassenden und/oder inerte Substituenten aufweisenden aromatischen oder alkaromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen steht,

10

Q' für Alkylenoxideinheiten steht, wie sie bei der Alkoxylierung von Hydroxylgruppen enthaltenden Startermolekülen mit C₂-C₄-Alkylenoxiden entstehen, wobei Q' vorzugsweise für Ethylenoxid- und /oder Propylenoxid-Einheiten steht,

15

x für eine Zahl von 1 bis 300, vorzugsweise 5 bis 100 und besonders bevorzugt 10 bis 30 steht und

y für eine Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 und besonders bevorzugt 1 bis 4 steht,

20

als Komponente (c) eingesetzt werden;

weiterhin werden Verbindungen der allgemeinen Formel II)

25



in welcher

R₂ für einen linearen Rest mit 6 bis 15 Kohlenwasserstoffatomen steht,

30

EO, PO Ethylenoxid- bzw. Propylenoxidreste bedeuten,

x für eine Zahl von 3 bis 20

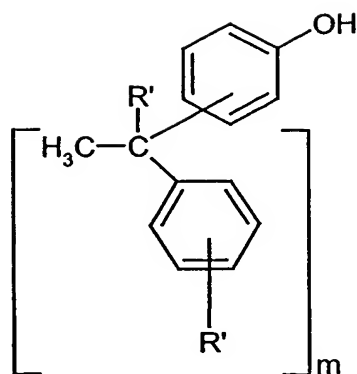
y für eine Zahl von 0 bis 6

5 steht,

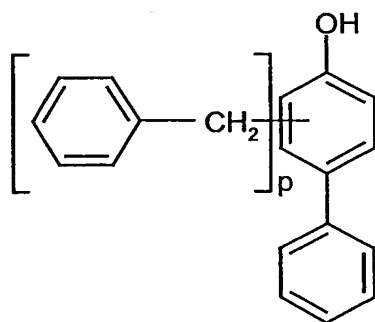
als Komponente (c) eingesetzt.

10 Es handelt sich bei den Komponenten (c) um an sich bekannte Alkylierungsprodukte von geeigneten Startermolekülen, wobei als Alkylenoxide insbesondere Ethylenoxid, Propylenoxid oder die isomeren Butylenoxide in Betracht kommen. Vorzugsweise handelt es sich bei den Alkylenoxiden jedoch um Ethylenoxid oder um Gemische aus Ethylenoxid mit Propylenoxid. Grundsätzlich möglich ist die Verwendung unterschiedlicher Alkyenoxide nacheinander, so dass unterschiedliche Polyetherblöcke
15 entstehen.

Geeignete Startermoleküle sind insbesondere der oben gemachten Definition von R, x und y entsprechende mono- und polyfunktionelle Phenole, z.B. Phenol und Verbindungen entsprechend den folgenden Formeln (IV) und (V).



(IV),

 $m = 0,5 \text{ bis } 2,8$ $R' = \text{H, Methyl}$ 

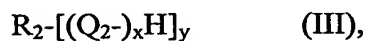
(V),

 $p = 0,5 \text{ bis } 2,8$

(m und p sind statistische Mittelwerte)

Als Komponente (c) werden vorzugsweise Verbindungen der Formel

5



verwendet, worin

10

R_2 für einen gegebenenfalls verzweigten und/oder ungesättigten aliphatischen Rest mit 6 bis 22, bevorzugt 8 bis 16, besonders bevorzugt 8 bis 12 Kohlenstoffatomen,

und/oder für einen cycloaliphatischen Rest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen

15

und/oder für einen heterocyclischen Rest mit 5 bis 12, bevorzugt 5 bis 7 Ringatomen steht,

sowie er durch Abtrennung des aktiven Wasserstoff von entsprechenden Alkoholen, Aminen, Carbonsäuren und /oder Amiden entsteht,

- 5 Q_2 für Alkylenoxideinheiten steht, wie sie bei der Alkoxylierung von Hydroxylgruppen enthaltenden Startermolekülen mit C_2 - C_4 -Alkylenoxiden entstehen, wobei Q_2 vorzugsweise für Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten steht,
- 10 x für eine Zahl von 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 20 und besonders bevorzugt 4 bis 10 steht und
- 15 y für eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 und 2 steht.
- 20 Geeignete Startermoleküle für die Komponente (c) sind beispielsweise: n-Hexanol, n-Octanol, Isooctanol, n-Nonanol, Isononanol, n-Decanol, isocyanat-Undecanol, Undecanol, n-Dodecanol, Tetradecanol, Hexdodecanol sowie deren Gemische, so wie sie beispielsweise bei technischen Synthesen oder aus Naturprodukten gewonnen werden. Weitere Beispiele sind Cyclohexanol, Methylcyclohexanol, Hydroxytetralin, n-Hexylamin, n-Octylamin, n-Dodecylamin, Dodecansäureamid, Caprolactam.
- 25 Weitere, gegebenenfalls mitverwendete Hilfsmittel (d) sind beispielsweise mehrwertige Alkohole wie beispielsweise Propylenglykol gegebenenfalls in Gemischen mit Wasser, die u. a. zur Formulierung der Einzelkomponenten dienen können. Auch Colöser wie N-Methylpyrrolidon oder Lösungsmittel(gemische) können eingesetzt werden.
- 30 In den erfindungsgemäßen Verdickungsmittel-Zubereitungen liegt die Komponente (a) in einer Menge von 0,5 bis 90, vorzugsweise 5 bis 70 und besonders bevorzugt 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgemisch, die Komponente (b) in einer Menge von 0,5 bis 90, vorzugsweise 5 bis 60, besonders bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%,

- bezogen auf Gesamtgemisch vor, wobei die Gesamtmenge der Komponenten (a) und (b) bei mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgemisch, beträgt.
- 5 Neben diesen erfindungswesentlichen Einzelkomponenten können, wie bereits ausgeführt, noch weitere Hilfsmittel (c) und (d) vorliegen. Der Gewichtsanteil dieser Hilfsmittel liegt jedoch bei maximal 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Gesamtgemisches.
- 10 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitungen kann in an sich bekannter Weise erfolgen. So können beispielsweise Komponenten (a), (b), (c) und (d) zunächst in eine wässrige Lösung oder Suspension überführt werden und nach bekannten Trocknungsverfahren, z.B. nach dem Sprühtrocknungs-/Wirbelschichttrocknungsverfahren in erfindungsgemäße Zubereitungen überführt werden. Die Komponenten (a),
- 15 (b), (c,) und (d) können aber auch in einem Mischwerkzeug gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur innig vermischt werden und anschließend durch Zerkleinerung oder Mahlung in die Pulverform gebracht werden. Besonders gut geeignet ist das Vermischen der erfindungsgemäßen Komponenten bei erhöhter Temperatur.
- 20 Die gebrauchsfertigen erfindungsgemäßen Zubereitungen stellen rieselfähige, feste Gemenge dar, die auch bei Lagerung nicht zusammenbacken. Ihre Lagerfähigkeit ist in der Regel mindestens genauso lang wie die einer entsprechenden flüssigen Zubereitung.
- 25 Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können den zu verdickenden wässrigen Systemen sowohl zu Beginn, während oder auch nach dem Produktionsprozess zugesetzt werden. Besonders die Möglichkeit der nachträglichen Zugabe der erfindungsgemäßen Verdicker ist für die Praxis vorteilhaft.
- 30 Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Zubereitungen liegt in ihrer Verträglichkeit mit den zu verdickenden wässrigen Systemen, z.B. Dispersionsfarben, was

eine leichte Einarbeitbarkeit der Verdickungsmittel ermöglicht, wobei gleichzeitig die sogenannte Reifezeit der erhaltenen verdickten Zubereitungen, d.h. die Zeit bis zum Erreichen der maximal möglichen Viskosität im Vergleich zu 100 %igen festen Verdickern, in der Regel wesentlich verkürzt wird.

5

Besonders bemerkenswert ist die Beobachtung, dass die Verdickungswirkung der erfindungsgemäßen Zubereitungen im Vergleich zu den entsprechenden flüssigen Formulierungen nicht oder nur unwesentlich beeinflusst wird.

10

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen eignen sich zur Verdickung von wässrigen bzw. überwiegend wässrigen Systemen wie Farben, Druck- und Pigmentpasten, Füllstoff- und Pigmentdispersionen, Textil-, Leder- und Papierhilfsmittel, Zubereitung für die Erdölförderung, Zubereitungen von Waschmittel, Klebstoffen, Wachsen, für Polituren, Formulierungen für pharmazeutische und veterinäre Zwecke, Pflanzenschutzzubereitungen, kosmetische Artikel usw. Auch das Wasser selbst kann mit den erfindungsgemäßen Polyurethanverdickern angedickt werden, um dann gegebenenfalls mit weiteren Zusätzen versetzt zu werden oder selbst zu wässrigen Zubereitungen zugesetzt werden.

15

20

Die erfindungsgemäßen Verdickungsmittel-Zubereitungen eignen sich nicht nur zur Verdickung von rein wässrigen Systemen, sondern auch von solchen Systemen, die anteilmäßig organische Lösungsmittel oder andere flüchtige Zusätze wie beispielsweise mehrwertige Alkohole enthalten. Selbstverständlich können die zu verdickenden wässrigen Systeme die in solchen Systemen üblichen Hilfs- und Zusatzmittel wie Entschäumer, Fließ- und Verlaufhilfsmittel, Füllstoffe, Pigmente und dergleichen enthalten.

25

30

Beispiele für wässrige Systeme, die erfindungsgemäß verdickt werden können, sind wässrige Polyacrylatdispersionen, wässrige Dispersionen von Mischpolymerisaten olefinisch ungesättigter Monomeren, wässrige Polyvinylacetatdispersionen, wässrige Polyurethandispersionen, wässrige Polyesterdispersionen, 2-Komponenten-Lacke

und insbesondere gebrauchsfertige Zubereitungen der oben bereits angesprochenen Art und Basis derartiger Dispersionen.

5 Im Falle der Verwendung der erfindungsgemäßen Zubereitungen zur Verdickung von Dispersionsfarben führt dies oftmals zu einem verbesserten Verlauf dieser Systeme und zu einer verbesserten Oberflächenbeschaffenheit der aus derartigen Dispersionsfarben hergestellten Filme. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Zubereitungen liegt in dem Umstand begründet, dass ihr Einsatz in pigmentierten bzw. Füllstoffe enthaltenden Dispersionsfarben oftmals zu einer verbesserten Benetzbarkeit 10 dieser Festkörper führt, wodurch der Dispergierprozess, d. h. die Herstellung der gebrauchsfertigen Dispersionsfarben erleichtert wird. Lackfilme, die unter Verwendung von erfindungsgemäß verdickten Dispersionsfarben hergestellt werden, zeichnen sich im übrigen durch einen verbesserten Glanz aus.

Beispiele**Herstellung der pulverförmigen Verdickerformulierungen****5 Beispiel 1**

30 g pyrogene Kieselsäure (Sipernat® 50S) werden in einem Kunststoffbecher mit 90 g einer vorverdünnten Verdickerlösung (2 Teile Borchigel® L 76 / 1 Teil Wasser) mit einer Holzlatte verrührt und anschließend in einer Labormühle gleichmäßig vermischt. Dieses Gemisch wird im Vakuumtrockenschrank bei 70°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Beispiel 2

15 Man mischt 333,3 g Borchigen® VP 9630 mit 100 g Borchigel® L 76 und reduziert dieses in einem Rotationsverdampfer (70°C) bis zur Zähflüssigkeit. Auf einer Aluschale wird noch weiteres Wasser im Vakuumtrockenschrank (70°C) entfernt, bis das Produkt hart und nicht mehr klebrig ist. Dieses wird dann in einer Labormühle zerkleinert und das Granulat weiter bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

20 Beispiel 3

In einem 500-ml-Becherglas werden 50 g PUR-Verdickungsmittel gemäß EP-Patentschrift 639 595 und 50 g Harnstoff vorsichtig bei 130°C erwärmt, bis eine homogene Schmelze entsteht (ca. 15 – 20 Minuten). Dabei ist darauf zu achten, dass die Temperatur nicht über 133°C ansteigt, um die Abspaltung von Ammoniak aus dem Harnstoff zu verhindern bzw. zu minimieren. Danach lässt man die Schmelze innerhalb 1 – 2 Stunden abkühlen, wobei diese erstarrt.

30 Nach dem Erstarren wird diese Schmelze in einer Analysenmühle (Typ IKA M 20) zu einem feinteiligen Pulver zermahlen. Hierbei ist darauf zu achten, dass aufgrund

der Scherbelastung das Mahlgut nicht zu stark erwärmt wird ($< 50^{\circ}\text{C}$). Abschließend wird das erhaltene Produkt mittels eines feinmaschigen Siebes (Maschenweite 1 mm) von eventuell vorhandenen, groben Anteilen durch Absieben befreit. Das Produkt fällt als feines, weißes Pulver an, das einen Schmelzpunkt von $132 - 133^{\circ}\text{C}$ aufweist.

5

Nach dem gleichen oben beschriebenen Prinzip können auch pulverförmige Verdickerwirkstoffe auf – bei RT – festen, wasserlöslichen Stoffen hergestellt werden, die einen Gewichtsanteil von beispielsweise 25 % oder 65 % an festem Polyurethanverdickerwirkstoff aufweisen.

10

Beispiel 4

In einem 250-ml-Becherglas werden 25 g PUR-Verdickungsmittel gemäß EP-Patentschrift 639 595 in 50 g Aceton unter leichtem Erwärmen (ca. 40°C) gelöst. In diese Lösung werden 75 g Celluloseether eingetragen, so dass eine breiartige Masse entsteht. Diese wird in eine Abdampfschale überführt und im Vakuumtrockenschrank ca. 30 Minuten getrocknet ($100\text{ mbar}/60^{\circ}\text{C}$). Der resultierende Feststoff wird durch Mörsern in ein granulatartiges Material von leicht beiger Farbe überführt, welches ab ca. 65°C erweicht. Als Celluloseether können hierbei verschiedene Typen mit unterschiedlichen Molgewichten verwendet werden.

20

Beispiel 5

In einem 1-l-Dreihalskolben mit KPG-Rührwerk und seitlich aufgesetzter Destillationsbrücke werden 35 g PUR-Verdickungsmittel gemäß EP-Patentschrift 639 595 und 65 g Harnstoff in 200 ml Ethanol suspendiert. Diese Mischung wird einer Destillation unter Normaldruck unterworfen, wobei die anfängliche Suspension kurz vor dem Siedepunkt bei ca. 80°C in eine echte Lösung übergeht. Nach vollständigem Abdestillieren des Ethanols erhält man einen weißen, spröden Feststoff, der mittels eines Mörsers zermahlen wird. Mit Hilfe eines feinmaschigen Siebes (Maschenweite 1 mm) wird der erhaltene Feststoff von eventuell vorhandenen groben Anteilen

30

befreit. Das Produkt fällt als feines, weißes Pulver an, das bei einer Temperatur ab 120°C erweicht.

Beispiel 6

5

10

15

In einem 250-ml-Becherglas werden 35 g PUR-Verdickungsmittel gemäß EP-Patentschrift 639 595 und 65 g Harnstoff in 50 g Wasser suspendiert. Man erhält eine weißlich trübe, flüssige Mischung, die in einen 1-l-Einhalskolben überführt und möglichst gleichmäßig auf der zur Verfügung stehenden, inneren Oberfläche verteilt wird. Das in dem Kolben befindliche Gemisch wird in einem Temperiergefäß mit Trockeneis/Aceton-Mischung eingefroren. An das so gekühlte Gefäß wird Hochvakuum angelegt (< 0,5 mbar) und das in der Mischung enthaltene Wasser durch Sublimation entfernt. Nach vollständigem Entfernen des Wassers erhält man einen weißen, spröden Feststoff mit 35 % PUR-Anteil, der mittels eines Mörsers zermahlen wird. Mit Hilfe eines feinmaschigen Siebes (Maschenweite 1 mm) wird der erhaltene Feststoff von eventuell vorhandenen groben Anteilen befreit. Das Produkt fällt als feines, weißes Pulver an, das bei einer Temperatur ab 120°C erweicht.

Beispiel 7

20

Es wurde wie im Beispiel 2 beschrieben gearbeitet, jedoch wurde ein Verhältnis Borchigen® VP 9630 : Borchigel® L 76 von 1 : 1 (Gew./Gew., bezogen auf Feststoff) eingesetzt.

25

Beispiel 8

30

Es wurde wie im Beispiel 2 beschrieben gearbeitet, jedoch wurde ein Verhältnis Borchigen® VP 9630 : Borchigel® L 76 von 3 : 1 (Gew./Gew., bezogen auf Feststoff) eingesetzt.

Beispiel 9

5 Es wurde wie im Beispiel 1 beschrieben gearbeitet, jedoch wurde anstelle von pyrogener Kieselsäure 100 g Calciumcarbonat (Omyacarb Extra CL) sowie 16,5 g Polyurethanverdicker gemäß der EP-A 639 595, 2,83 g Emulgator WN® (Bayer AG), 5,67 g Levalin® FD (Bayer AG) und 25 g Wasser eingesetzt.

Beispiel 10

10 Es wurde wie im Beispiel 1 beschrieben gearbeitet, jedoch wurde anstelle von pyrogener Kieselsäure 100 g Calciumcarbonat (Omyacarb Extra CL) sowie 18,75 g Polyurethanverdicker gemäß der EP-A 639 595, 2,08 g Emulgator WN® (Bayer AG), 4,17 g Levalin® FD (Bayer AG) und 25 g Wasser eingesetzt.

15 **Beispiel 11**

Es wurde wie im Beispiel 1 beschrieben gearbeitet, jedoch wurde anstelle von pyrogener Kieselsäure 50 g Finntalk M03® sowie 75 g Polyurethanverdicker Borchigel® L 76 eingesetzt.

20

Es empfiehlt sich, nach der Vormischung der beiden Produkte dieses Gemisch zuerst im Trockenschrank bei 80°C vorzutrocknen und erst dann zu zerkleinern.

Beispiel 12

25

Es wurde wie im Beispiel 1 beschrieben gearbeitet, jedoch wurde anstelle von pyrogener Kieselsäure 100 g Blanc fix micro sowie 50 g Polyurethanverdicker Borchigel® L 76 eingesetzt.

Beispiel 13

Es wurde wie im Beispiel 1 beschrieben gearbeitet, jedoch wurde anstelle von pyro-
gener Kieselsäure 100 g Calcigloss® GU sowie 50 g Polyurethanverdicker
5 Borchigel® L 75 N eingesetzt.

Beispiel 14

Es wurde wie im Beispiel 2 beschrieben gearbeitet, jedoch wurde anstelle von
10 Borchigen® VP LS 9630 500 g Borchigen® NA sowie 133 g Polyurethanverdicker
Borchigel® L 76 eingesetzt.

Anwendungstechnische Prüfung der erfindungsgemäßen Verdickungsmittel-
Formulierungen

5 **Herstellung der Anstrichfarbe**

In einer 1000-ml-Flasche mit 100 g Glasperlen (Ø 3 mm) werden folgende Bestandteile im Skandex 30 Min. dispergiert:

10	A. AMP (Aminomethylpropanol)	1,25 g
	Borchigen® ND (25 %ig in H ₂ O)	6,8 g
	Entschäumer Neocryl® AP 2860 (20 %ig)	1,6 g
	TiO ₂ RHD-2 (Fa. Tioxide)	112,5 g
	Methoxybutanol	8,5 g
15	Propylenglykol	8,5 g
	Butyldiglykol	8,5 g
	H ₂ O	22,35 g

B. Danach wird nach Zugabe von

20	H ₂ O	50,0 g
	Neocryl® XK 62 (42 %ig)	270,0 g

weitere 30 Min. dispergiert. Die Farbe wird von den Glasperlen befreit und nach einer Reifezeit von ca. 12 Stunden weiter untersucht.

25

Die erfindungsgemäße Verdickungsmittelformulierung kann entweder zum Gemisch A zudosiert werden oder dem fertigen Lack unter Rühren zugesetzt werden. Im letztgenannten Falle wird 15 Min. bei 1600 U/Min. mit Standardrührwerk nachgerührt.

30

Die Anlösungsgeschwindigkeit (Einrührbarkeit der erfindungsgemäßen Verdickungsmittel-Zubereitungen wird nach einer Skala von 1 (sehr gut) bis 5 (sehr schlecht) visuell beurteilt. Die Viskosität der Farbe wurde mit dem Haake VT 550, Messkörper SV DIN bei $10,3 \text{ s}^{-1}$ bzw. mit dem Rheostress RS1® (Messgeometrie Platte/Platte) bei 10000 s^{-1} gemessen.

In Tabelle 1 sind anwendungstechnische Tests mit den erfindungsgemäßen Verdickungsmittel-Zubereitungen in obiger Anstrichfarbe aufgeführt. Sie zeigen die exzellenten Eigenschaften der neuen Zubereitungen bei Verdickung wässriger Systeme.

Tabelle 1

Verdickungsmittel-Zubereitung aus Beispiel	Dosierung [g] (*)	Einrührbarkeit	Viskosität bei $\dot{D} = 10,3 \text{ s}^{-1}$ [mPa.s]
1	2,0	2	15600
2	3,0	2-3	13300
3	1,0	2	14500
4	1,0	2-3	16800
5	1,0	1-2	15000
6	1,0	1-2	14800
7	2,0	3-4	12350
8	4,0	1-2	16650
9	3,76	2	10200
10	3,33	3	12800
11	2,33	3	11000
12	5,0	2	16750
13	5,0	1-2	8950
14	1,5	1	6950

<u>Vergleichsbeispiele</u>		Dosierung [g] (*)	Einrührbarkeit	Viskosität bei $\dot{D} = 10,3 \text{ s}^{-1}$ [mPa.s]
1	Borchigel L 76 (flüssig)	2,0	2	15000
2	Coatex BR 910 (fest)	0,5	5 (klumpt)	5500

(*) bez. auf 100 g Lack (Komponente A + B)

Patentansprüche

1. Pulverförmige Verdickungsmittel-Zubereitungen, hergestellt durch Überführung von Gemischen bestehend aus
- 5
- a) mindestens einem Urethangruppen-aufweisenden, in Wasser löslichen oder dispergierbaren Verdickungsmittel,
 - b) mindestens einem bei Raumtemperatur festen Stoff,
 - c) gegebenenfalls einem nichtionischen (gegebenenfalls) aromatischen oder aliphatischen Emulgator und gegebenenfalls
 - 10 d) weiteren Hilfsmitteln
- in eine gelöste oder suspendierte oder geschmolzene Form, und anschließend durch Trocknungsverfahren und gegebenenfalls Vermahlung Überführung der erhaltenen Feststoffe in Pulverform.
- 15
2. Verdickungsmittel-Zubereitungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (b) ein in Wasser unlöslicher Stoff mittlerer Partikelgröße $< 20 \mu\text{m}$ ist.
- 20
3. Verdickungsmittel-Zubereitungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (b) ein wasserlöslicher Stoff ist.
4. Verdickungsmittel gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass
- 25 die Komponente (b) aus pyrogener Kieselsäure besteht.
5. Verdickungsmittel gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (b) aus Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat oder deren Gemischen besteht.
- 30

- 5 6. Verdickungsmittel gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (b) aus Bariumsulfat, Titandioxid oder Talkum besteht.
7. Verdickungsmittel gemäß Ansprüchen 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (b) Cellulose, Zucker oder wasserlösliche Kohlenhydrate verwendet wird.
- 10 8. Verdickungsmittel gemäß Ansprüchen 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (b) wasserlösliche (Co)polymer-Salze der Acryl-, Methacryl- bzw. Asparaginsäure verwendet werden.
9. Verdickungsmittel gemäß Ansprüchen 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (b) Harnstoff verwendet wird.
- 15 10. Verwendung der Verdickungsmittel-Zubereitungen gemäß Ansprüchen 1 bis 9 zur Einstellung von rheologischen Eigenschaften wässriger Systeme.
- 20 11. Verwendung der Verdickungsmittel-Zubereitungen gemäß Ansprüchen 1 bis 9 in wässrigen Kraftfahrzeug- und Industrielacken, Putz- und Anstrichfarben, Druck- und Textilfarben, Pigmentdruckpasten, wässrigen pharmazeutischen, kosmetischen Formulierungen, Pflanzenschutzformulierungen, Füllstoff- und Pigmentdispersionen, Zubereitungen von Waschmitteln, Klebstoffen, Wachsen und Polituren sowie für die Erdölförderung.
- 25 12. Verfahren zur Herstellung der Verdickungsmittelzubereitungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Gemische bestehend aus
- 30 a) mindestens einem Urethangruppen-aufweisenden, in Wasser löslichen oder dispergierbaren Verdickungsmittel,
- b) mindestens einem bei Raumtemperatur festen Stoff,

- c) gegebenenfalls einem nichtionischen (gegebenenfalls) aromatischen oder aliphatischen Emulgator und gegebenenfalls
- d) weiteren Hilfsmitteln

5 in eine gelöste oder suspendierte oder geschmolzene Form überführt werden, welche durch anschließende Trocknungsverfahren und gegebenenfalls durch Vermahlung der erhaltenen Feststoffe in Pulverform überführt werden.

**Pulverförmige Verdickungsmittel-Zubereitungen auf Polyurethanbasis und ihre
Verwendung zur Verdickung wässriger Systeme**

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Erfindung betrifft pulverförmige Verdickungsmittel-Zubereitungen auf Polyurethanbasis, die sich besonders gut in Farben und Lacken auf wässriger Basis und in andere wässrige Systeme einarbeiten lassen und ihre Verwendung als rheologische Additive zur Verdickung vorzugsweise wässriger Systeme.